



TITLE:

希土類－Mg－Ni系（超格子）水素
吸蔵合金の実用化とこれを用いた
高性能市販用ニッケル水素電池の
開発(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

安岡, 茂和

CITATION:

安岡, 茂和. 希土類－Mg－Ni系（超格子）水素吸蔵合金の実用化とこれを用いた高性能市販用ニッケル水素電池の開発. 京都大学, 2017, 博士 (工学)

ISSUE DATE:

2017-07-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r13122>

RIGHT:

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	安 岡 茂 和
論文題目	希土類—Mg—Ni 系 (超格子) 水素吸蔵合金の実用化と これを用いた高性能市販用ニッケル水素電池の開発		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ニッケル水素電池の負極材料として使用される水素吸蔵合金の従来合金に代わる希土類-Mg-Ni 系合金の開発及び実用化を行い、新合金の特徴と各合金元素の添加効果をまとめ論じた研究であり、7章から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、ニッケル水素電池の原理、ニッケル正極や水素吸蔵合金負極の材料に求められる要求事項や開発状況がまとめられている。さらにニッケル水素電池の現状と課題に加えて、負極材料の分野において、従来、使用されてきた希土類-Ni 系 AB₅ 型水素吸蔵合金に代わる新たな市場を生み出す新しい水素吸蔵材料として希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の研究開発に着手した経緯と本研究の目的が記されている。</p> <p>第2章は、既報の希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の耐食性(耐酸化性)の低さがニッケル水素電池のサイクル劣化の主要因であることを明らかにし、合金組成の最適化、とりわけ Ni サイトへの Al 置換ならびに Mg 添加量の最適化が耐食性の大幅な改善に有効であることを見出している。Al 置換による耐食性向上が、アルカリ電解液中において合金表面近傍に Al を含有する保護膜が形成されることによる表面酸化抑制効果と、合金表面での金属 Ni 濃縮層の形成による保護機能によりもたらされていることを明らかにしている。また耐食性を向上させた新規合金の主相が従来の AB₅ 合金の CaCu₅ 型構造とは異なる Ce₂Ni₇ 型構造を有していること、従来の AB₅ 合金より高い重量及び体積あたりのエネルギー密度を備えていることを明らかにしている。</p> <p>第3章は、第2章で開発した新しい希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を採用した高容量市販用ニッケル水素電池が、従来型のニッケル水素電池に比べて、高容量だけでなく、放電特性や容量保存特性(低自己放電性)も良好であることを明らかにしている。開発合金を採用したニッケル水素電池が良好な特性を示す原因について、Ce₂Ni₇ 型結晶構造が AB₂ 合金と AB₅ 合金の両方の特長がバランスした特異な構造であることに起因していることを明らかにしている。また開発合金を採用したニッケル水素電池が従来製品と比較して優れた容量保存特性を示す原因が、従来合金において水素吸蔵特性特性制御のための必須元素である Co や Mn を開発合金が含まないことによると明らかにしている。この開発合金の特徴を活かした低自己放電タイプの新型市販用ニッケル水素電池は、乾電池と二次電池の両方の特長を兼ね備える新しいコンセプトのニッケル水素電池として広く普及したことで、産業界にも大いに貢献していることが記されている。</p> <p>第4章は、新規希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の耐食性向上に著しい効果が認められた Ni 部への Al 置換効果の原因とその置換量の最適化を目的として、Al 置換による相構成や構成相の結晶構造の変化、水素吸蔵放出特性への影響を検討した結果がまとめられている。Al 置換合金では、Al は主に AB₅ ユニット中の Ni を置換し、これにより AB₅ ユニットと AB₂ ユニットとの体積差が小さくなったことが、合金の水素吸蔵放出の可逆性向上の一因であること明らかにしている。ニッケル水素電池サイクル寿命に</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	安岡茂和
<p>対する Al 置換量の影響は、①多相化に伴う微粉化傾向、②水素吸蔵放出時の結晶構造の可逆性、③アルカリ電解液に対する防触効果に現れ、最適 Al 置換量はこれらのバランスで決定されることを明らかにしている。また水素吸蔵放出を繰り返した時の水素吸蔵放出特性の劣化は、合金表面近傍領域における AB_2 ユニットの局所膨張を伴った結晶内部への水素残留量の増加によるものであることを明らかにし、その抑制には、合金組成の調整による AB_2 ユニットサイズの適正化が重要であることを明らかにしている。</p> <p>第5章は、希土類元素の中で資源が豊富で安価な Ce を添加した際の希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の相構成や水素吸蔵放出特性への影響について検討を行った結果についてまとめられている。希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は Ce 添加によりを含むことで AB_2 相の生成が促進され、水素吸蔵量の減少や微粉化の促進を引き起こすことを明らかにしている。さらに Ce を含むことにより水素吸蔵放出時の主相の結晶構造の可逆性が低下し、ヒステリシスが增大することを明らかにし、ニッケル水素電池での充放電サイクルの低下を引き起こすことを明らかにしている。</p> <p>第6章は、第5章の結果を踏まえ、さまざまな希土類-Mg-Ni 3 元型系水素吸蔵合金の希土類成分を変更した時の相構成について調査し、La, Pr, Nd, Sm, Gd に比較して軽希土類元素では Ce のみの特異的に AB_2 相が生成しやすいことを明らかにしている。得られた結果をもとにまた実用化合金に用いられる Pr や Nd の代替として、(La+Sm) が有望であることを見出し、低コスト化に加えて、希土類元素の調達リスクを低減できることを明らかにしている。開発した希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、市販用ニッケル電池に加えて、工業用途や HEV 用途のニッケル水素電池でも高出力や長寿命特性等の希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の特長を発揮できることを明らかにするとともに、今後の可能性について述べている。</p> <p>第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(続紙 2)

氏 名

安 岡 茂 和

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ニッケル水素電池に使用する希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金について、合金設計による高性能合金の開発とそれを用いたニッケル水素電池の実用化を目標に研究した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の課題である耐食性の改善に対してサイクル劣化の主要因であることを明らかにし、合金組成の最適化、とりわけ Ni サイトへの Al 置換ならびに Mg 添加量の最適化が耐食性の大幅な改善に有効であることを明らかにした。
2. 開発した希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金は、従来の希土類-Ni 系 AB₅ 合金と全く異なる結晶構造を有しており、高容量かつ高耐食の水素吸蔵材料であることを明らかにした。
3. 新規希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の耐食性向上に著しい効果が認められた Ni 部への Al 置換は、Al が主に AB₅ ユニット中の Ni を優先的に置換することにより AB₅ ユニットと AB₂ ユニットとの体積差をさせ、その結果として合金の水素吸蔵放出の可逆性も向上させることを明らかにした。
4. Al 置換量の影響は、①多相化に伴う微粉化傾向、②水素吸蔵放出時の結晶構造の可逆性、③アルカリ電解液に対する防触効果に現れ、最適 Al 置換量はこれらのバランスで決定されることを明らかにした。
5. 希土類-Mg-Ni 系合金で特性低下が顕著であった Ce 添加は相構成への影響が顕著であり、水素吸蔵量が極端に低い AB₂ 相の体積率増加に起因して合金が微粉化しやすいことが電池の充放電サイクル特性低下の原因であることを明らかにした。
6. 本研究結果をもとに、従来型のニッケル水素電池と比べて充放電サイクル特性が大幅に向上したニッケル水素電池の開発・実用化に成功するとともに、得られた開発指針から安価な希土類元素が使用でき、適応範囲の拡大に貢献するとともに、ニッケル水素電池の将来の可能性を示した。

以上のように、本論文はニッケル水素電池用の希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金について、水素吸蔵放出特性や電気化学特性に及ぼす添加元素の影響を、相構成、結晶構造、欠陥構造の観点から明らかにすることを通じて新規合金の開発とその実用化に成功しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 6 月 27 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降